

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—133389

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 C 1/20

識別記号

庁内整理番号  
7511—4K

⑯ 公開 昭和59年(1984)7月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ パラジウム含有の少ない銀の製造方法

宇治市宇字琵琶16

⑰ 特 願 昭57—230205

⑱ 発 明 者 網本博孝

⑲ 出 願 昭57(1982)12月25日

敦賀市柳川町18—1

⑳ 発 明 者 片井彰

㉑ 出 願 人 三菱金属株式会社

大阪市北区天満橋1—1—48

東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉒ 発 明 者 坪井晴彦

㉓ 出 願 人 ユニチカ株式会社

豊中市岡町南3—14—6

尼崎市東本町1丁目50番地

㉔ 発 明 者 友繁昌三

㉕ 代 理 人 弁理士 白川義直

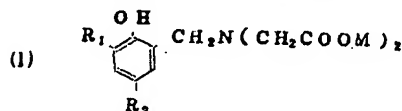
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

パラジウム含有の少ない銀の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) パラジウムを含有する粗銀アノードを原料とし、電気分解を行ない、廃液を大幅に増加せしめるとともに該廃液の一部を抜き出し、一般式 (I) で示されるキレート性フェノール化合物とフェノール類とアルデヒド類とを架橋三次元化したキレート性イオン交換樹脂層と該イオン交換樹脂層に連絡した活性炭層とを連続的に通液せしめ、該イオン交換樹脂の硝酸可溶部を固定し、液中パラジウム濃度を一定に保つことを特徴とするパラジウム含有の少ない銀の製造方法。



ただし M はアルカリ金属又は水素、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は水素またはアルキル基を表す。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は銀を製錬回収する際に溶液中に溶出してくるパラジウムを連続的に固定分離せしめ、液中パラジウム濃度を一定に保つことにより、パラジウム含有の少ない銀を製造する方法に関する。

一般的に粗銀の電解精製に使用した電解液には微量ながらパラジウムが含まれている。このパラジウムは析出銀中に混入してその品位を低下せしめやすく、写真材料向銀としては、感度を低下させる作用があるために、好ましくない。また、パラジウム自体が回収価値の高い金属であることから、銀電解液中のパラジウムを分離して溶液中のパラジウム濃度を一定濃度以下に抑えたとともに有価なパラジウムを回収する必要がある。

たとえば、電解精製用の粗銀にはパラジウムが 0.01～0.5 重量% 含まれているが、これを電解精製すると、電解液中に銀とともにパラジウムが溶解し、陰極に析出した銀にパラジウムが混入する。その混入量は一般にパラジウムの濃度に比例する。たとえば、析出銀に含まれるパラジウムを 10 ppm 以下とするには溶液中のパラジウム濃度を

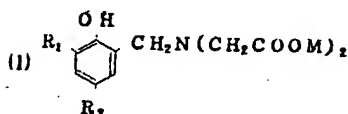
50 ppmに抑える必要があり、特に写真材料向のバラジウム含有の少ない銀を製造する場合には溶液中のバラジウム濃度を10 ppm以下にする必要がある。このため、バラジウムを電解液から分離する従来の方法としては使用電解液の全部または一部を浄液反応槽に抜き取り、ジメチルグリオキシム等の試薬を添加して沈澱物として固定し、分別除去する方法がある。しかし、この方法は、試薬が過剰になった場合、この液を電解槽に戻し、再使用すると、電解中に溶出してくるバラジウムと過剰の試薬とが電解槽で反応沈澱して析出銀に混入するという欠点がある。

そのため、試薬を常に不足気味に添加しなければならず、従つてバラジウムを除去した液中にはなお若干のバラジウムが残留することになる。さらに、この方法はバッチ浄液であるために、電解中に溶出するバラジウムは除去できず、液中のバラジウム濃度は次に液を入れかえるまでの通電中に徐々に上昇し、析出銀にバラジウムが混入する。また、回収したバラジウム沈澱物よりバラジウム

製品を得るには、多数の困難な工程が必要である等の問題点があつた。

本発明は上記の従来法の問題点を解決し、バラジウム含有の少ない銀を製造する方法を提供するもので、その要旨とするところは、バラジウムを含有する粗銀アノードを原料として電気分解を行ない、環流液を大幅に増加せしめるとともに、該環流液の一部を抜き出してバラジウムに対して高選択性を示すキレート性イオン交換樹脂層と該イオン交換樹脂層に連結した活性炭層を連続的に通液せしめ、該イオン交換樹脂の硝酸可溶部を固定し、液中バラジウム濃度を一定に保つことを特徴とするバラジウム含有の少ない銀の製造方法、にある。

本発明方法で使用されるキレート性イオン交換樹脂は次の一般式(I)を有するキレート性フェノール化合物とフェノール類とアルデヒド類とを架橋三次元化した耐薬品性にすぐれた架橋度の高い樹脂(例えば商品名ユニセレクト UR-10、ユニテカ製)が挙げられる。



ここに、Mはアルカリ金属又は水素、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素又はアルキル基を表わす。

次に、本発明をさらに詳細に説明する。

バラジウムを含む粗銀アノードをAgNO<sub>3</sub>溶液(粗銀量1kg当り約3.3ℓ)とともに電解槽に投入し、この電解液を各循環に流し込む方法で全液量×0.05ℓ/分以上の速度で環流させながら、この中で電解する。この電解液の一部を定置ポンプでキレート性イオン交換樹脂層に一定速度(樹脂量×1ℓ/Hr)で給液する。この時、バラジウムはキレート性イオン交換樹脂に吸着除去され、バラジウムを含まない銀電解液が電解槽に戻され、液中のバラジウムは電解の進行とともに連続的に除去され、液中のバラジウム濃度は常にある一定値以下に低く保たれる。

一方、銀電解の溶媒として硝酸を用いるわけであるが、一般にいかなる有機物であつても、硝酸

に対しては酸分解を生じ、樹脂のごとき架橋三次元化した高分子有機化合物といえども、硝酸可溶部が溶出する。その結果、銀電解の如き電気分解においては有機物の系内への混入は銀電解にきわめて悪い影響を与えるので、できるだけ架橋度の高い、すなわち耐硝酸性にすぐれたキレート性イオン交換樹脂を用いて出来るだけ硝酸可溶部を少なくして銀電解への悪影響をできるだけ少なくする必要がある。

しかしながら、いかに架橋度の高いキレート性イオン交換樹脂を用いて硝酸による酸分解を抑えても完全に押えることはできない。

本発明方法においては、高架橋度のキレート性イオン交換樹脂を用いて硝酸可溶部を最小限に押えて、さらにその可溶部を活性炭層に吸着除去するのである。

本発明方法でのキレート性イオン交換樹脂の量は液中へのバラジウムの溶解速度とキレート性イオン交換樹脂の交換容量とを考慮して決定する必要がある、通常は全液量の0.05倍程度が好まし

い。

本発明方法によつて、銀の電気分解を行なうと、液中パラジウム濃度は常に10 ppm以下となり、パラジウム含有の低い銀を得ることができる。一方、キレート性イオン交換樹脂に吸着されたパラジウムは6Nの塩酸によつて容易に脱離し、パラジウム含有液として回収できる。すなわち、パラジウム精製工程の原料となり、早期にパラジウムを製品とすることができる。

次に、本発明を実施例によつてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によつて限定されるものではない。

## 実施例1

本実施例で使用したキレート性イオン交換樹脂はユニテカ製ユニセレクトUR-10である。

第1表

粗銀品位	前液組成	電解条件
Ag 985.0kg/T Pd 0.010%	Ag 50g/L Pd 0.004g/L HNO <sub>3</sub> 6.0g/L	電流密度 4A/dm <sup>2</sup> 液温度 50℃ 線流量 100L/min 樹脂量 100L
量 600kg (40kg/枚×15枚) Anode life 70HR	2,000L	活性炭量 45kg 浄液速度 100L/hr

上記条件で電解精製を実施した結果、析出銀中パラジウムは1.6 ppmであつた。

また、同一液を連続して5 lot使用した結果は第2表に示すように、液中パラジウム濃度はほとんど変化せず、析出銀中パラジウムは1.2 ppmと安定した結果を示している。

第2表

Lot №	粗銀中 %	前液 Pd g/L	後液 Pd g/L	析出銀 Pd ppm
1	0.010	0.004	0.006	1.6
2	0.020	0.006	0.006	2.5
3	0.021	0.006	0.004	1.1
4	0.660	0.004	0.010	0.6
5	0.020	0.010	0.008	1.2

一方、6ヶ月間使用しち時点でのイオン交換樹脂を6NのHCl約200ℓを使つて再生脱離した結果Pd=25g/Lの液を得ることができた。

次に、活性炭を使わないで同一液を連続して3 lot使用した場合と略同程度であるにもかかわらず析出銀中Pdは20 ppmという異常値を示している。このあたりのメカニズムについてはなお不明な点もあるが、キレート樹脂の硝酸可溶部が硝酸溶液中において、陽極より溶出したPd<sup>++</sup>と何等かの化合物を作り、これが陰極に強く引きつけられ析出液に混入することに依るものと思われる。

第3表

Lot №	粗銀中 %	前液 Pd g/L	後液 Pd g/L	析出銀 Pd ppm
1	0.010	0.002	0.005	7
2	0.010	0.002	0.002	15
3	0.010	0.002	0.002	20

以上の結果から明らかなように、本発明方法によれば、Pdを含む粗銀の電解精製において、電解槽中の液の拡散を十分に行い、線流液の一部をキレート性イオン交換樹脂層およびこれに連結した活性炭層を通過させて、Pdを除去し、液中のPd濃度を一定濃度以下に保つことによつて電解析出銀中のPdを3 ppm以下に保つことができ、しかも該キレート性イオン交換樹脂を6NのHClで再生脱離させることにより、Pdの濃厚液を得ることができ、これらPdを容易かつ効果的に回収することができる。

特許出願人 三菱金属株式会社（ほか1名）

代理人 白川 義直

## 手 続 補 正 書

昭和59年2月23日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第230205号

## 2. 発明の名称

パラジウム含有の少ない銀の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区大手町一丁目5番2号

名 称 (626) 三菱金属株式会社

代表者 永 野 健(ほか1名)

## 4. 代 理 人 千 103

住 所 東京都中央区日本橋室町1丁目6番地

周方社ビル 電話 03(241)4036

氏 名 (7200) 井堀士 白 川 義 直

## 5. 補正命令の日付 自 発 補 正

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

別紙記載の通り

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第8頁第1表に「活性炭量 45 kg」とあるのを、「活性炭量 45 kg」と訂正する。

(2) 同じく第9頁第2表に「粗銀中  
%」とあるのを、「粗銀中  
Pd %」と訂正する。

(3) 同じく第9頁9行に「使用しち時点」とあるのを、「使用した時点」と訂正する。

(4) 同じく第10頁第3表に「粗銀中  
%」とあるのを、「粗銀中  
Pd %」と訂正する。

(5) 同じく第10頁16行に「これららPd」とあるのを、「これらのPd」と訂正する。

